

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 11 d

Corr. US 3,663,444

52

Deutsche Kl.: 23 e, 2

FILED BY
IDS

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1922 450

Aktenzeichen: P 19 22 450.1

Anmeldetag: 2. Mai 1969

Offenlegungstag: 5. November 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung: Wasch- und Reinigungsmittel

81

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf-Holthausen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Schmadel, Dipl.-Chem. Dr. Edmund, 4020 Mettmann

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DI 1922450

P a t e n t a n m e l d u n g

D 3860

"Wasch- und Reinigungsmittel"

Es ist bekannt, Wasch- und Reinigungsmitteln, die grenzflächenaktive Verbindungen enthalten, Stoffe zuzusetzen, die das Schmutztragevermögen der Waschflotten verbessern. Derartige, im folgenden als Vergrauungsinhibitoren bezeichnete Stoffe verhindern eine Resorption des abgelösten Schmutzes auf den gereinigten Oberflächen. Es handelt sich dabei meist um polyanionische Polymere, die entweder aus Naturstoffen, wie Cellulose, Gelatine oder Leim oder durch Polymerisation von Vinylverbindungen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und deren Gemischen mit copolymerisierbaren Olefinen hergestellt werden. Auch die Polysulfonate von Vinylpolymeren wurden schon als vergrauungsinhibierende Zusätze zu Wasch- und Reinigungsmitteln empfohlen. Von den in Frage kommenden Verbindungen hat jedoch nur die Carboxymethylcellulose eine größere technische Bedeutung erlangt, zumal sie in ihrer vergrauungsinhibierenden Wirkung alle bekannt gewordenen synthetischen Polymeren übertrifft. Die Carboxymethylcellulose und auch die genannten synthetischen Polymeren besitzen jedoch den Nachteil, daß ihre vergrauungsverhütende Wirkung auf Cellulosefasern beschränkt ist, während sie beim Waschen von synthetischem Fasermaterial, chemisch abgewandelter Cellulose oder veredelter Baumwolle weitgehend unwirksam sind. Dieser Nachteil macht sich insbesondere gegenüber weißen Textilien aus Polyester- oder Polyolefinfaser, bügelfrei ausgerüsteter Baumwolle sowie Mischgeweben aus den genannten Synthese-

fasern mit Cellulosefasern bemerkbar, die beim Gebrauch trotz häufigen Waschens vergrauen und somit unansehnlich werden können.

Es bestand die Aufgabe, ein Mittel zu entwickeln, das die obengenannten Nachteile nicht besitzt.

Gegenstand der Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an oberflächenaktiven Waschrohstoffen sowie ggf. an nichtoberflächenaktiven Aufbausalzen und reinigungsverstärkend wirkenden Verbindungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge der anwesenden Feststoffe, an wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyamiden enthalten, die durch Umsetzung von Polyäthylenimin oder Polypropylenimin vom mittleren Molekulargewicht 300 bis 6000 mit 2 bis 10 Kohlenstoffatome im Molekül enthaltenden Di- und/oder Tricarbonsäuren erhältlich sind und in denen das Molverhältnis von Alkylenimineinheit zu mehrwertiger Carbonsäure 100 : 1 bis 5 : 1 beträgt.

Die in den neuen Waschmitteln enthaltenen Polyamide sind auf bekanntem Wege erhältlich. Bevorzugt werden Polyäthylenimine als Ausgangsstoffe verwendet, deren mittleres Molekulargewicht 300 bis 6000, insbesondere 500 bis 3000 beträgt. Als Polycarbonsäuren eignen sich aliphatische oder cycloaliphatische, gesättigte oder ungesättigte sowie aromatische Di- und Tricarbonsäuren, wie Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebacin-, Malein- und Fumarsäure, Benzoldicarbonsäuren, Citronensäure, Tricarbaldehydsäure, Trimesinsäure sowie Cyclohexantricarbonsäuren, ferner mehrwertige Carbonsäuren, die Heteroatome, insbesondere Äther-, Thioäther- und Aminogruppen enthalten. Beispiele für derartige mehrwertige

Carbonsäuren sind die Diglykolsäure, Thiodiglykolsäure, Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure. Auch Gemische der vorstehend genannten Carbonsäuren können verwendet werden. Die Umsetzungsprodukte des Polyäthylenimins mit Dicarbonsäuren werden bevorzugt verwendet.

Die Darstellung der Polyamide erfolgt in bekannter Weise, beispielsweise durch mehrstündiges Erhitzen des aus Säure und Polyalkylenimin bestehenden Gemisches im Vakuum oder in Gegenwart eines Lösungsmittels, mit dem das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert werden kann. Anstelle der freien Di- oder Tricarbonsäuren können auch deren reaktionsfähige Derivate, z.B. die Anhydride, Chloride oder Bromide als Ausgangsstoffe eingesetzt werden. Pro Alkylenimineinheit werden vorzugsweise solche Mengen an Di- oder Tricarbonsäure angewendet, daß auf ein aus Polyalkylenimin bestehendes Makromolekül mindestens ein Mol einer Di- bzw. Tricarbonsäure entfällt. Je nach mittlerem Molekulargewicht des Polyalkylenimins beträgt das Molverhältnis von Alkylenimineinheit zu mehrwertiger Carbonsäure in dem bevorzugten Bereich 50 : 1 bis 10 : 1.

Die in der angegebenen Weise hergestellten Polyamide sind von harzartiger Konsistenz und in Wasser bzw. Waschmittellösungen löslich bzw. dispergierbar. Sie können noch untergeordnete Mengen an nicht umgesetzten Ausgangsstoffen enthalten, die durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln entfernt und gegebenenfalls erneut zur Umsetzung gebracht werden können. Da diese Verbindungen die Reinigungseigenschaften der Mittel jedoch nicht beeinträchtigen, ist eine Abtrennung nicht erforderlich. Infolge der Unlöslichkeit der hochmolekularen Verbindung in organischen Lösungsmitteln und

aufgrund ihres Gehaltes an niedermolekularen Anteilen versagen die üblichen Methoden einer Molekulargewichtsbestimmung. Polymerisationsgrad und Molekulargewicht der Polyamide lassen sich daher nicht mit genügender Genauigkeit angeben.

Außer den Polyamiden enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel die in solchen Mitteln üblichen oberflächenaktiven Stoffe, wie anionische, nichtionische oder zwitterionische Waschaktivsubstanzen. Ferner können nichtoberflächenaktive anorganische und/oder organische Aufbausalze sowie Verbindungen anwesend sein, die das Reinigungsvermögen der Mittel bzw. den Weißgrad der behandelten Textilien erhöhen.

Geeignete Waschrohstoffe sind solche vom Sulfonat- oder Sulfattyp, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, insbesondere n-Dodecylbenzolsulfonat, ferner Olefinsulfonate, wie sie beispielsweise durch Sulfonierung primärer oder sekundärer aliphatischer Monoolefine mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse erhalten werden, sowie Alkylsulfonate, wie sie aus n-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Geeignet sind ferner α -Sulfofettsäureester, primäre und sekundäre Alkylsulfate sowie die Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten höhermolekularen Alkoholen.

Weitere Verbindungen dieser Klasse, die ggf. in den Waschmitteln vorliegen können, sind die höhermolekularen sulfatierten Partialäther und Partialester von mehrwertigen Alkoholen, wie die Alkalisalze der Monoalkyläther bzw. der Monofettsäureester des Glycerinmonoschwefelsäureesters bzw. der 1,2-Dioxypropansulfonsäure. Ferner kommen Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten Fettsäureamiden und Alkylphenolen sowie Fettsäuretauride und Fettsäureisäthionate infrage.

Weitere geeignete anionische Waschrohstoffe sind Alkali-seifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z.B. die Natriumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Als zwitterionische Waschrohstoffe kommen Alkylbetaine und insbesondere Alkylsulfobetaine infrage, z.B. das 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonium)-propan-1-sulfonat und 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonium)-2-hydroxypropan-1-sulfonat.

Die anionischen Waschrohstoffe können in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, vorliegen. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt geradkettig sein und 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten im Mittel 6 bis 16 Kohlenstoffatome.

Als nichtionische oberflächenaktive Waschaktivsubstanzen kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von Alkoholen, Fettsäuren und Alkylphenolen infrage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest enthalten. Besonders geeignet sind Polyglykolätherderivate, in denen die Zahl der Äthylenglykoläthergruppen 5 bis 15 beträgt und deren Kohlenwasserstoffreste sich von geradkettigen, primären Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit einer geradkettigen, 6 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette ableiten. Durch Anlagerung von 3 bis 15 Mol Propylenoxid an die letztgenannten Polyäthylenglykoläther oder durch Überführen in die Acetale werden Waschmittel erhalten, die sich durch ein besonders geringes Schaumvermögen auszeichnen.

Weitere geeignete nichtionische Waschrohstoffe sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendi-aminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten. Auch nichtionische Verbindungen vom Typ der Aminoxide und Sulfoxide, die ggf. auch äthoxyliert sein können, sind verwendbar.

Geeignete Mischungsbestandteile sind ferner anorganische Reinigungssalze, insbesondere kondensierte Phosphate, wie Pyrophosphate, Triphosphate, Tetraphosphate, Trimetaphosphate, Tetrametaphosphate sowie höherkondensierte Phosphate in Form der neutralen oder sauren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze. Vorzugsweise werden Alkalitriphosphate und ihre Gemische mit Pyrophosphaten verwendet. Weiterhin kommen Silikate in Frage, insbesondere Natriumsilikat, in dem das Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 1 : 3,5 bis 1 : 1 beträgt.

Die kondensierten Phosphate können auch ganz oder teilweise durch organische, reinigend wirkende, stickstoff- oder phosphorhaltige Komplexierungsmittel ersetzt sein. Hierzu zählen die Alkali- oder Ammoniumsalze der Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure, Diäthylentriaminopentaessigsäure sowie die höheren Homologen der genannten Aminopolycarbonsäure. Geeignete Homologe können beispielsweise durch Polymerisation eines Esters, Amids oder Nitrils des N-Essigsäureaziridins und anschließende Verseifung zu carbonsauren Salzen oder durch Umsetzung von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 100 000 mit chlor-essigsäuren oder bromessigsäuren Salzen in alkalischem Milieu hergestellt werden. Weitere geeignete Aminopolycarbonsäuren sind Poly-(N- β -propionsäure)-äthylenimine vom mittleren Molekulargewicht 500 bis 200 000, die analog den N-Essigsäurederivaten erhältlich sind. Brauchbare phosphorhaltige Komplexierungsmittel sind die Alkali- und Ammoniumsalze von Aminopolyphosphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäure), Äthylendiaminotetra-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Methylenediphosphonsäure, Äthylendiphosphonsäure sowie der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Auch Gemische der vorgenannten Komplexierungsmittel sind verwendbar.

009845 / 1780

- 8 -

BAD ORIGINAL

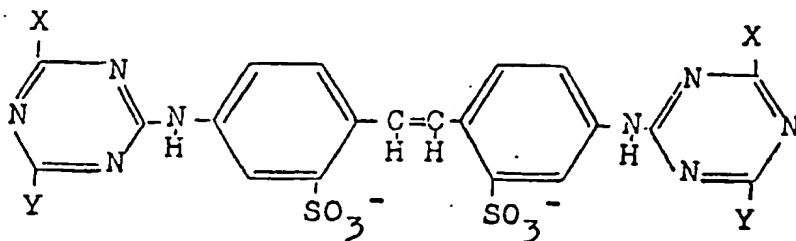
Als Mischungsbestandteile kommen weiterhin Neutralsalze, wie Natriumsulfat und Natriumchlorid, sowie Stoffe zur Regelung des pH-Wertes in Betracht, wie Bicarbonate, Carbonate, Borate und Hydroxide des Natriums oder Kaliums, ferner Säuren, wie Milchsäure und Zitronensäure. Die Menge der alkalisch reagierenden Stoffe einschließlich der Alkalisilikate und Phosphate soll so bemessen sein, daß der pH-Wert einer gebrauchsfähigen Lauge für Grobwäsche 9 bis 12 und für Feinwäsche 6 bis 9 beträgt.

Durch geeignete Kombination verschiedener oberflächenaktiver Waschrohstoffe bzw. Aufbausalze untereinander können in vielen Fällen Wirkungssteigerungen, beispielsweise eine verbesserte Waschkraft oder ein vermindertes Schaumvermögen, erzielt werden. Derartige Verbesserungen sind beispielsweise möglich durch Kombination von anionischen mit nichtionischen und/oder zwitterionischen Verbindungen untereinander, durch Kombination verschiedener nichtionischer Verbindungen untereinander oder auch durch Mischungen von Waschrohstoffen gleichen Typs, die sich hinsichtlich der Anzahl der Kohlenstoffatome bzw. der Zahl und Stellung von Doppelbindungen oder Kettenverzweigungen im Kohlenwasserstoff unterscheiden. Ebenso können synergistisch wirkende Gemische anorganischer und organischer Aufbausalze verwendet bzw. mit den vorstehend genannten Gemischen kombiniert werden.

Die Mittel können entsprechend ihrem jeweiligen Verwendungszweck sauerstoffabgebende Bleichmittel enthalten, wie Wasserstoffperoxid, Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, Alkaliperphosphate, Harnstoffperhydrat und Alkalipersulfate oder aktivchlorhaltige Verbindungen, wie Alkalihypochlorite, chloriertes Trinatriumphosphat und chlorierte Cyanursäure bzw. deren Alkalisalze. Die Perverbindungen können im Gemisch mit Bleichaktivatoren und Stabilisatoren, wie Magnesiumsilikat, vorliegen.

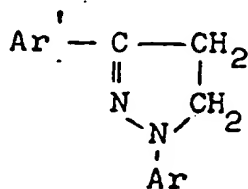
009845/1780

Geeignete optische Aufheller sind solche vom Bis-(triazinyl)-4,4'-diaminostilbendisulfonsäuretyp der Formel:



in der X und Y die folgende Bedeutung haben: NH_2 , NH-CH_3 , $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, $\text{N(CH}_2\text{-CH}_2\text{OH)}_2$, Morpholino, Dimethylmorpholino, $\text{NH-C}_6\text{H}_5$, $\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$, OCH_3 , Cl, wobei X und Y gleich oder ungleich sein können. Besonders geeignet sind solche Verbindungen, in denen X eine Anilino- und Y eine Diäthanolamino- oder Morpholinogruppe darstellen.

Weiterhin kommen optische Aufheller vom Typ der Diarylpyrazoline nachstehender Formel infrage:



In dieser Formel bedeuten Ar und Ar' Arylreste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphtyl, die weitere Substituenten tragen können, wie Hydroxy-, Alkoxy-, Hydroxyalkyl-, Amino-, Alkylamino-, Acylamino-, Carboxyl-, Sulfonsäure- und Sulfonamidgruppen oder Halogenatome. Bevorzugt wird ein 1,3-Diarylpyrazolinderivat verwendet, in dem der Rest Ar eine p-Sulfonamidophenylgruppe und der Rest Ar' eine p-Chlorphenylgruppe darstellt. Daneben können noch zum Aufhellen anderer Faserarten geeignete Weißtöner anwesend sein, beispielsweise solche vom Typ der Naphthotriazolstilbensulfonate, Äthylen-bis-benzimidazole, Äthylen-bis-benzoxazole, Thiophen-bis-benzoxazole, Dialkylaminocumarine und des Cyanoanthracens. Diese Aufheller bzw. ihre Gemische können in den Mitteln in Mengen von 0,01 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten sein.

Zwecks Steigerung des Schmutztragevermögens können weitere bekannte Vergrauungsinhibitoren zugesetzt werden, wie Natrium-celluloseglykolat oder die wasserlöslichen Alkalisalze von freie Carboxylgruppen enthaltenden Polyestern und Polyamiden bzw. Vinylpolymeren. Hierzu zählen die Polyester bzw. Polyamide aus Tri- und Tetracarbonsäuren und zweiwertigen Alkoholen bzw. Diaminen, ferner polymere Acryl-, Methacryl-, Malein-, Fumar-, Itacon-, Citracon- und Aconitsäure sowie die Mischpolymerisate der genannten ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Mischpolymerisate mit Olefinen.

Mittel, die zur Verwendung in Trommelwaschmaschinen bestimmt sind, enthalten zweckmäßigerweise bekannte schaumdämpfende Mittel, so z.B. gesättigte Fettsäuren oder deren Alkaliseifen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen bzw. Triazinderivate, die durch Umsetzung von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2 bis 3 Mol eines aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen primären Monoamins oder durch Propoxylierung bzw. Butoxylierung von Melamin erhältlich sind.

Zur weiteren Verbesserung der schmutzlösenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel können diese noch Enzyme aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen enthalten. Die Enzyme können tierischen und pflanzlichen Ursprungs, z.B. aus Verdauungsfermenten oder Hefen gewonnen sein, wie Pepsin, Pancreatin, Trypsin, Papain, Katalase und Diastase. Vorzugsweise werden aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis* und *Streptomyces griseus*, gewonnene enzymatische Wirkstoffe verwendet, die gegenüber Alkali, Perverbindungen und anionischen Waschaktivsubstanzen relativ beständig sind und auch bei Temperaturen zwischen 45° und 70°C noch nicht nennenswert inaktiviert werden.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können in flüssiger, pastöser oder fester, beispielsweise pulverförmiger, granulierten oder stückiger Form vorliegen. Flüssige Präparate können mit Wasser mischbare Lösungsmittel, insbesondere Äthanol und 1-Propanol sowie Lösungsvermittler, wie die Alkalisalze der Benzol-, Toluol-, Xylol- oder Äthylenbenzolsulfonsäure enthalten. Zur Erhöhung des Schaumvermögens und zur Verbesserung der Hautverträglichkeit können ggf. Alkylolamide, wie Fettsäuremono- und diäthanolamide zugesetzt werden. Außerdem können die Gemische Farb- und Duftstoffe, bactericide Wirkstoffe, avivierend wirkende Stoffe sowie Füllstoffe, beispielsweise Harnstoff, enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel kann in üblicher Weise durch Mischen, Granulieren oder Sprühtrocknung erfolgen. Sofern Enzyme verwendet werden, empfiehlt es sich, diese mit nichtionischen Waschrohstoffen und ggf. Duftstoffen zu vermischen oder in der Schmelze eines kristallwasserhaltigen Salzes, z.B. Glaubersalz, zu dispergieren und diese Vorgemische anschließend mit den übrigen Pulverbestandteilen zu vereinigen. Hierdurch werden die Enzyme mit den übrigen Pulverpartikeln verkittet, so daß die Gemische nicht zur Staubbildung bzw. nicht zum Entmischen neigen.

Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mittel hängt weitgehend von deren Einsatzgebiet ab. Der Gehalt an Polyamid aus Polycarbonsäure und Polyalkylenimin beträgt 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent. Die Differenz von 80 bis 99,1, vorzugsweise 90 bis 99,8 Gewichtsprozent entfällt auf sonstige Waschmittelbestandteile, deren quantitative Zusammensetzung folgendem Schema entsprechen kann (Angaben in Gewichtsprozent):

1 bis 40 % mindestens einer Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen,
10 bis 80 % mindestens eines nichtoberflächenaktiven, reinigungsverstärkend bzw. komplexierend wirkenden Aufbausalzes,
10 bis 50 % einer Perverbindung, insbesondere kristallwasserhaltiges oder wasserfreies Natriumperborat, sowie deren Gemische mit Stabilisatoren und Aktivatoren,
0,1 bis 20 % sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die Waschaktivsubstanzen können bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 70 % aus Verbindungen vom Sulfonat- und bzw. oder Sulfattyp, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 40 % aus nichtionischen Verbindungen vom Polyglykoläthertyp und bis zu 100 %, vorzugsweise 10 bis 50 % aus Seife bestehen. Die Aufbausalze können bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 95 % aus Alkalimetalltriphosphaten und deren Gemischen mit Alkalimetallpyrophosphaten, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 50 % aus einem Alkalimetallsalz eines Komplexbildungsmittels aus der Klasse der Polyphosphonsäuren, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure und bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 75 % aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Alkalimetallsilikate, Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallborate zusammengesetzt sein.

Zu den sonstigen Hilfs- und Zusatzstoffen zählen neben den optischen Aufhellern insbesondere die Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge bis zu 5 %, vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 3 % anwesend sein können, ferner die Enzyme, die in einer Menge bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 % vorliegen können und die zusätzlichen Vergrauungsinhibitoren, deren Anteil bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 %, betragen kann.

Im folgenden ist eine Rezeptur angegeben, die sich in der Praxis besonders bewährt hat.

B e i s p i e l e

A. Pulverförmiges, schwachschäumendes Waschmittel:

3	-	15 %	Sulfonatwaschrohstoff aus der Klasse der Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate und n-Alkansulfonate,
0,5	-	5 %	Alkylpolyglykoläther (C ₁₂ -C ₁₈ -Alkyl) oder Alkylphenolpolyglykoläther (C ₈ -C ₁₄ -Alkyl) mit 5 bis 10 Äthylenglykoläthergruppen,
0	-	5 %	Seife C ₁₂ -C ₁₈ ,
0,2	-	5 %	Schaumdämpfungsmittel aus der Klasse der Trialkylmelamine und der gesättigten Fettsäuren bzw. deren Alkaliseifen mit 20 - 24 Kohlenstoffatomen,
10	-	50 %	eines kondensierten Alkaliphosphates aus der Klasse der Pyro- bzw. Tripolyphosphate,
0,1	-	5 %	Polyamid aus Polyäthylenimin und Di- oder Tricarbonsäuren
1	-	5 %	Natriumsilikat,
10	-	35 %	Natriumperborattetrahydrat,
0	-	5 %	Enzym,
0,05	-	1 %	mindestens eines optischen Aufhellungsmittels aus der Klasse der Diaminostilbendisulfonsäure- bzw. Diarylpyrazolinderivate,
0,1	-	30 %	eines anorganischen Salzes aus der Klasse der Carbonate, Bicarbonate, Borate, Sulfate und Chloride von Alkalimetallen,
0	-	4 %	Magnesiumsilikat,
0,5	-	3 %	Natriumcelluloseglykolat.

Beispiele 2 bis 16

Die vergrauungsinhibierende Wirkung der in den folgenden Beispielen beschriebenen Verbindungen wurde nach der bekannten "Soil-Redeposition"-Methode geprüft [vgl. H. STÜPEL "Textil-Praxis" Bd. 3, Seite 264 (1954)]. Dabei werden in einer Laborwaschmaschine (Lounder-Ometer[®], ATLAS, Chicago USA) jeweils 4 Läppchen aus dem zu untersuchenden Gewebe von 8,3 g Gesamtgewicht zusammen mit 1,3 g eines künstlich angeschmutzten Baumwollgarnes 30 Minuten bis zu dreimal gewaschen. Danach wird der Reflexionswert mit einem Photometer (Elrepho[®] der Fa. CARL ZEISS, unter Verwendung des Filters Nr. 6) ermittelt.

Die zur Anschmutzung des Baumwollgarnes benutzte praxisnahe Staub/Hautfettkombination besteht aus einem Gemisch von Kaolin, Eisenoxidschwarz, Ruß und synthetischem Hautfett (aus 1/3 Fettsäuren, 1/3 Fett und 1/3 Kohlenwasserstoffen). Das Baumwollgarn enthält nach der Anschmutzung ca. 11 % Pigmente und ca. 2 % Hautfett.

Verwendet wurde ein Waschmittel der Zusammensetzung (in Gewichtsprozent):

- 8 % n-Dodecylbenzolsulfonat (Na-Salz)
- 3 % Oleylalkohol mit 10 Äthylenglykoläthergruppen
- 3 % Na-Seife aus gesättigten C₁₂-C₂₂-Fettsäuren
- 40 % Pentanatriumtriphosphat
- 22 % Natriumperborat
- 3,5 % Natriumsilikat (Na₂O:SiO₂=1:3,3)
- 2,5 % Magnesiumsilikat
- 0,2 % Na-Nitrilotriazetat
- 0,3 % optische Aufheller

Diesem Mittel wurden 4 % an Vergrauungsinhibitoren zugesetzt. Die Differenz bis 100 % entfiel auf Natriumsulfat.

Die Anwendungskonzentration der Waschmittel betrug 5 g/l, die Härte des Wassers 10°dH. Die Textilproben aus Synthesegewebe (Polyesterfaser) und Mischgewebe (Polyesterfaser mit veredelter Baumwolle sowie Polypropylenfaser mit Baumwolle) wurden bei 60°C, die aus veredelter Baumwolle bei 90°C gewaschen. Das Gewichtsverhältnis von Textilgut zu Waschflotte betrug 1 : 30. Nach einer Waschkdauer von 30 Minuten wurden die Textilproben viermal mit destilliertem Wasser gespült. Nach drei Waschbehandlungen wurde der Weißgrad der Proben auf photometrischem Wege bestimmt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Vergrauungsinhibitoren wurde eine Lösung von Polyäthylenimin und mehrwertiger Carbonsäure in Xylol solange zum Sieden erhitzt, bis pro Mol mehrwertiger Carbonsäure 2 Mol Wasser azeotrop abdestilliert waren. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Harz war ohne weitere Nachbehandlung verwendbar.

Das mittlere Molekulargewicht des verwendeten Polyäthylenimins, die eingesetzte Carbonsäure sowie das Molverhältnis (Mol Äthylenimineinheiten zu Mol Di- bzw. Tricarbonsäure) sind der folgenden Tabelle zu entnehmen, ebenso die Remissionswerte der gewaschenen Textilien. Zum Vergleich wurden Waschversuche ohne Anwendung eines Vergrauungsinhibitors bzw. unter Verwendung von Natriumcelluloseglykolat durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Überlegenheit der erfindungsgemäßen Mittel.

Beisp.	Vergrauungsinhibitor			Remissionswerte der Textilproben			
	Molekular- gewicht des Polyäthy- lenimins	Dicarbonsäure	Molver- hältnis	Polyester	Polyester mit veredelter Baumwolle	Polypropylen mit Baumwolle	Veredelte Baumwolle
2	600	Oxalsäure	14 : 1	58,9	65,7	56,7	80,1
3	1200	"	28 : 1	60,9	65,3	59,8	80,5
4	1800	"	42 : 1	58,7	60,5	54,1	81,7
5	600	Bernsteinsäure	14 : 1	58,9	66,6	60,2	80,3
6	1200	"	28 : 1	56,0	57,0	53,8	78,6
7	1800	"	42 : 1	58,6	61,4	58,3	82,6
8	600	Adipinsäure	14 : 1	58,2	74,7	59,9	79,4
9	1200	"	28 : 1	59,3	76,3	63,0	75,2
10	1800	"	42 : 1	60,3	63,9	62,4	82,5
11	600	Terephthalsäure	14 : 1	60,8	66,4	59,4	80,5
12	1200	"	28 : 1	57,2	61,1	57,6	77,6
13	1800	"	42 : 1	62,1	63,9	58,9	82,5
14	600	Citronensäure	14 : 1	57,6	75,3	48,7	81,4
15	1200	"	28 : 1	58,7	75,6	50,2	82,0
16	1800	"	42 : 1	59,7	74,3	50,5	81,8
A	ohne Vergrauungsinhibitor			38,7	53,1	35,6	60,7
B	Natriumcelluloseglykolat			38,9	53,4	36,0	60,5

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an oberflächenaktiven Waschrohstoffen sowie ggf. an nichtoberflächenaktiven Aufbausalzen und reinigungsverstärkend wirkenden Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge der anwesenden Feststoffe, an wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyamiden enthalten, die durch Umsetzung von Polyäthylenimin oder Polypropylenimin vom mittleren Molekulargewicht 300 bis 6000 mit 2 bis 10 Kohlenstoffatome im Molekül enthaltenden Di- und/oder Tricarbonsäuren erhältlich sind und in denen das Molverhältnis von Alkylenimineinheit zu mehrwertiger Carbonsäure 100 : 1 bis 5 : 1 beträgt.
2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Polyamiden, erhältlich aus Polyäthylenimin vom mittleren Molekulargewicht 500 bis 3000 und mehrwertigen Carbonsäuren.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Polyamiden, erhältlich aus Dicarbonsäuren und Polyäthylenimin.
4. Mittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Polyamiden, erhältlich aus Citronensäure und Polyäthylenimin.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Polyamiden, bei denen das Molverhältnis von Äthylenimineinheiten zu mehrwertiger Carbonsäure 50 : 1 bis 10 : 1 beträgt.
6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Polyamid, bezogen auf Feststoffgehalt, 0,2 bis 10 Gewichtsprozent beträgt.

7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, worin die nicht aus dem Polyamid bestehenden Bestandteile zu 1 bis 40 % aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen bestehen.

8. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, worin die nicht aus dem Polyamid bestehenden Bestandteile zu 10 bis 80 % aus mindestens einem nichtoberflächenaktiven Aufbausalz bestehen.

9. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, worin die nicht aus dem Polyamid bestehenden Bestandteile zu 10 bis 50 % aus einer Perverbindung sowie deren Gemische mit Stabilisatoren und Aktivatoren bestehen.

10. Mittel nach Anspruch 7, worin die Waschaktivsubstanzen bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 70 % aus solchen vom Sulfonat- und bzw. oder Sulfattyp, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 40 % aus nichtionischen Verbindungen vom Polyglykoläthertyp und bis zu 100 %, vorzugsweise 10 bis 50 % aus Seife bestehen.

11. Mittel nach Anspruch 8, worin das Aufbausalz bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 95 % aus Alkalimetalltriphosphaten und deren Gemischen mit Alkalimetallpyrophosphaten, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 50 % aus einem Alkalimetallsalz eines Komplexmierungsmittels aus der Klasse der Polyphosphonsäuren, Nitrolotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure und bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 75 % aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Alkalimetallsilikate, Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallborate, besteht.

12. Mittel nach Anspruch 9, worin die Perverbindung aus wasserfreiem und bzw. oder kristallwasserhaltigem Natriumperborat besteht. 009845/1700

13. Mittel nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 % an mindestens einem Schauminhibitor aus der Klasse der gesättigten, 20 bis 22 Kohlenstoffatome enthaltenden Fettsäuren und deren Alkalimetallseifen, sowie der substituierten Triazine, erhältlich durch Umsetzung von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2 bis 3 Mol eines primären Monoamins bzw. durch Propoxylierung und bzw. oder Butoxylierung von Melamin, enthalten.

14. Mittel nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 % an Enzymen enthalten.

15. Mittel nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 % an Vergrauungsinhibitoren enthalten.

16. Mittel nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 1,5 % an optischen Aufhellern enthalten.

17. Mittel nach Beispiel 1.

Henkel & Cie. GmbH.
i.V.

L. Haas
(Dr. Haas)

Wagel
(Dr. Wagel)